

Polyester or polyether acrylate or methacrylate prodn. - by esterification followed by reaction of residual acrylic or methacrylic acid with polyepoxide cpd.

Patent Number : DE3316593

International patents classification : C07C-067/08 C07C-069/54 C08G-063/76 C08G-065/32 C09D-003/64

• Abstract :

DE3316593 A (Meth)acrylate esters (I) of satd. polyesters (opt. contg. ether gps.) or polyethers contg. at least 2 OH gps. per mol. and having a no.-av. molecular wt. of 400-4000 are prep'd. by reacting the polyester or polyether with 100-150 mole % (based on OH gps.) of (meth)acrylic acid in the presence of an acid catalyst, at least one water-azeotroping hydrocarbon and a small amt. of a polymerisation inhibitor. The reaction is effected at elevated temp. with azeotropic H₂O removal. The hydrocarbon is then distd. off, the catalyst neutralised, and the residual (meth)acrylic acid reacted with an epoxide (II) contg. at least 2 epoxy gps. per mol. in an amt. equiv. to the acid no. until the acid no. is no more than 5 mg KOH/g. USE/ADVANTAGE - Treatment with (II) eliminates laborious washing (cf. FR2029567, DE2838691 and DE3106570) or vacuum distn. (cf. EP2866). Polyesters or polyethers with low OH functionality can be used (cf. EP54105), giving prods. with low viscosity and low water sensitivity. (0/0) EP-126341 B A process for preparing an ester of acrylic or methacrylic acid with a hydroxyl-containing organic compound, which comprises esterifying a saturated polyester which contains no fewer than 2 free hydroxyl groups per molecule and may contain ether groups or a saturated polyether which contains no fewer than 2 free hydroxyl groups per molecule, this polyester or polyether having an average molecular weight Mn of from 400 to 4,000, with from 100 to 150 mol%, based on the OH groups of the polyester or polyether, of acrylic acid or methacrylic acid in the presence of an acidic esterification catalyst and one or more hydrocarbons forming an azeotropic mixture with water and a small amount of a polymerization inhibitor at elevated temperature with azeotropic removal of the resulting water, after the esterification removing the hydrocarbon by distillation and after neutralization of the esterification catalyst reacting the remaining acrylic or methacrylic acid with an amount, equivalent to the acid number, of an epoxy compound having no fewer than two epoxy groups per molecule until an acid number of less than or equal to 5 mg of KOH/g is obtained.

• Publication data :

Patent Family : DE3316593 A 19841108 DW1984-46 16p * AP:
1983DE-3316593 19830506

EP-126341 A 19841128 DW1984-48 Ger AP: 1984EP-
0104853 19840430 DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE
DE3476535 G 19890309 DW1989-11
EP-126341 B 19890201 DW1989-16 Ger DSR: BE CH DE FR
GB IT LI NL SE

Priority n° : 1983DE-3316593 19830506

Covered countries : 9

Publications count : 4

Cited patents : BE-681520; DE1248660; DE2003579;
DE2758019; EP-127766; EP-54105; FR2029567; FR2316253;
GB1400978; US4330643 A3...8705; No-SR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BADI) BASF AG

Inventor(s) : BUTHE I; JACOBI M; LEHNERER W; LENZ W;
SCHORNICK G

• Accession codes :

Accession N° : 1984-283189 [46]
Sec. Acc. n° CPI : C1984-120153

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-E01 A05-H01
A10-E07B A11-C02B A12-B01
Derwent Classes : A14 A28

• Update codes :

Basic update code : 1984-46
Equiv. update code : 1984-48; 1989-11;
1989-16

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑮ Veröffentlichungsnummer:

O 126 341

A2

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 84104853.1

⑯ Int. Cl. 3: C 07 C 69/54, C 07 C 67/08,
C 07 C 67/26, C 09 D 3/80

⑯ Anmeldetag: 30.04.84

⑯ Priorität: 06.05.83 DE 3316593

⑯ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.11.84
Patentblatt 84/48

⑯ Erfinder: Schornick, Gunnar, Dr.,
Konrad-Adenauer-Straße 8, D-6719 Neuleiningen (DE)
Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,
D-6737 Boehr-Iggelheim (DE)
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr., Heidelberger Ring 32 b,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Lenz, Werner, Dr.,
Heinrich-Baermann-Straße 14, D-6702 Bad Duerkheim
(DE)
Erfinder: Lehnerer, Wolfgang, Dr., Brunckstrasse 23,
D-6710 Frankenthal (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, wobei man Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure säurekatalysiert verestert, das dabei entstehende Wasser azeotrop entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umgesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eignen sich insbesondere für strahlungshärtbare Überzugsmassen.

EP 0 126 341 A2

Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Poly-
05 estern oder Polyethern und deren Verwendung zur Herstellung strahlungs-
härtbarer Überzugsmassen, z.B. in Lack-Formulierungen, welche durch UV-
bzw. Elektronenstrahlen schnell gehärtet werden können.

Mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen
10 verzweigten Polyester sind bekannt, z.B. aus FR-A 2 029 567,
DE-OS 28 38 691, DE-OS 31 06 570, EP-A 2866 und EP-A 54105. In allen die-
sen Fällen werden die für die Polymerisation erforderlichen Doppelbindun-
gen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von linearen oder verzweigten
Polyester mit (Meth-)Acrylsäure eingeführt.

15 Die Schwierigkeit besteht in der Entfernung der nicht umgesetzten Acryl-
säure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte
Waschvorgänge notwendig, wie sie in der FR-A 2 029 567, der
DE-OS 28 38 691 und der DE-OS 31 06 570 vorgeschlagen werden. Einen ande-
ren Weg beschreibt die EP-A 2866, wonach zur Aufarbeitung des Reaktions-
gemisches eine Vakuumdestillation durchgeführt wird. Eine weitere Möglich-
keit wird in der EP-A 54105 aufgezeigt. Nach dem Veresterungsschritt wird
die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge
einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphos-
25 phin als Katalysator umgesetzt. Die Tatsache, daß die zur Veresterung
eingesetzte Acrylsäure im Unterschluß vorliegt (max. 90 Mol.%, bezogen auf
die Hydroxylgruppen des Polyester) und zusätzlich nur teilweise in die-
ser ersten Stufe umgesetzt wird, setzt die Verwendung von Polyesterolen
mit einer höheren Anzahl an Hydroxylgruppen voraus. Diese Maßnahmen füh-
30 ren sowohl beim Ausgangspolyester als auch bei dem daraus hergestellten
Polyesteracrylat zu höheren Produktviskositäten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung
von Estern der (Meth)-acrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyester
35 oder Polyethern aufzuzeigen, das die oben geschilderten Nachteile der
Verfahren des bekannten Standes der Technik nicht aufweist und insbeson-
dere hinsichtlich benötigter Cycluszeit und Ausnutzung der Einsatzstoffe
deutliche Vorteile zeigt und möglichst universell verwendbar ist.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen
organischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesät-
tigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens
Ls/HB

- 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des
- 05 Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung
- 10 den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl ≤ 5 mg KOH/g umsetzt.
- 15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der zuvor genannten Verfahren des bekannten Standes der Technik vermieden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch solche Polyester- und Polyetheracrylate herstellen, bei denen aufgrund ihrer Polari-
- 20 tät ein Auswaschen der überschüssigen Acrylsäure mit Wasser oder wäßrigen Lösungen wegen irreversibler Emulsionsbildung nicht möglich ist. Da der Umsatz der Hydroxylgruppen der Polyester bzw. Polyether mit (Meth)-acrylsäure im allgemeinen größer als 85 %, vorzugsweise größer als 90 % ist, sind Funktionalitäten ≤ 3 , d.h. maximal 3 OH-Gruppen pro Polyolmolekül im
- 25 allgemeinen ausreichend, um mit den erfindungsgemäßen Produkten hohe Härtungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit der Überzüge zu erzielen. Der geringe Anteil an nichtumgesetzten Hydroxylgruppen führt außerdem zu niedrigviskosen Bindemitteln und verringert die Wasserempfindlichkeit der daraus hergestellten Überzüge. Damit verbunden ist
- 30 auch ein geringer Monomerenbedarf, um die gewünschten Verarbeitungsviskositäten einzustellen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden einzelnen Komponenten ist folgendes auszuführen:

- 35 Als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und die durchschnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 250 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 aufweisen, eignen sich die üblichen.
- 40 Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können z.B. in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines

Schleppmittels erfolgen. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (= Polyesterole) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie ver-
05 esterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Diole kommen vorzugsweise in Betracht Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols.

10 Als Triole sind in erster Linie Trimethylolpropan und Glycerin zu nennen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterolen zählen auch Polycapro-lactondiole und -trirole, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt
15 ist.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyether (= Polyetherole) kommen z.B. solche in Frage, welche nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von zwei- und/ oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/
20 oder Propylenoxid erhalten werden können. Bei den Ethylenglykol/Propylenglykol-Mischkondensationsprodukten kann die Umsetzung zweckmäßigerweise so gesteuert werden, daß endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen entstehen. Desgleichen sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxyds verwendbar. Das durchschnittliche Molekulargewicht M_n der Polyetherole soll wie bei den Polyesterolen zwischen 25 400 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 liegen.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden mit 100 bis 150 Mol.-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Poly-
30 ethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, sowie in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, bis zu einem Umsatz von mindestens 85 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, der Hydroxylgruppen des Polyesters bzw.
35 Polyethers wie üblich, beispielsweise bei 60 bis 140°C verestert. Das gebildete Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Als Schleppmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind aliphatische und aromatische, z.B. Alkane und Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylool-Isomeren, und sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140°C aufweisen. Das eingesetzte Lösungsmittel wird nach der Veresterung, gegebenenfalls unter verminderterem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0 %, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5 %, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth)acrylsäure, eingesetzt.

Nach der Veresterung wird das Lösungsmittel, d.h. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter verminderter Druck, entfernt. Der Veresterungskatalysator wird in geeigneter Weise neutralisiert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxyden, bevor die Reaktionsmischung mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer Polyepoxidverbindung versetzt wird. Die Umsetzung der restlichen (Meth)acrylsäure mit der Polyepoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110°C bis zu einer Säurezahl von ≤ 5 mg KOH/g.

Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalyse mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei, Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich drei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrins. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind ® Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

Durch den sehr hohen Veresterungsgrad von vorzugsweise > 95 %, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesterols bzw. Polyetherols, weisen die erfundsgemäß hergestellten Produkte eine geringe Viskosität auf. Über die nach der Entfernung des Lösungsmittels im Veresterungsgemisch verbleibende Acrylsäuremenge lässt sich aufgrund der stöchiometrischen Umsetzung mit den Polyglycidylverbindungen der Epoxidacrylatanteil variieren. Auf

diese Weise und zusätzlich durch Auswahl entsprechender Polyepoxidverbindungen kann man die Eigenschaften des entstehenden Bindemittels gezielt variieren.

- 05 Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolacrylate werden zur Verarbeitung im allgemeinen mit weiteren, aus der Strahlungshärtung bekannten, monomeren Acrylesterverbindungen versetzt. Beispielhaft seien lediglich genannt 4-t-Butylcyclohexylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat. Die mittels des
- 10 erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugsmittel werden zweckmäßigerweise entweder durch Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Strahlen vernetzt und ergeben Filme mit Eigenschaften, die den Anforderungen der Praxis voll gerecht werden.
- 15 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Bei den in den Beispielen genannten Teilen und Prozenten handelt es sich, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, um Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

20 Herstellung der Polyesterole

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen werden die Komponenten auf 160°C aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur stufenweise auf 210°C gesteigert und die Veresterung unter Anlegen von Vakuum solange fortgeführt, bis eine Säurezahl < 1,5 mg KOH/g erreicht ist.

Tabelle 1

		Polyesterole			
		PES I	PES II	PES III	PES IV
30	Adipinsäure (Teile)	780	1080	876	745
	Phthalsäureanhydrid "	420	548	444	503
	Ethylenglykol "	600	803		
	Neopentylglykol "			936	
35	Hexandiol-1,6 "				1003
	Trimethylolpropan "	560	496	603	570
	SZ [mg KOH/g]	0,6	0,7	0,9	1,3
	OHZ [mg KOH/g]	320	270	270	246

Herstellung der Polyesteracrylate

Die Komponenten werden in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zusammengegeben und auf 100 bis 110°C aufgeheizt. Es wird solange das Reaktionswasser ausgekreist, bis die angegebene Menge erreicht ist. Anschließend wird das Schleppmittel bei verminderter Druck (etwa 50 mbar) abgezogen. Dann neutralisiert man den Veresterungskatalysator mit einem tertiären Amin, setzt die der bestimmten Säurezahl äquivalente Epoxidmenge und den Katalysator zu. Wird ein Alkalihydroxid zur Neutralisation verwendet, so wird die entsprechende wäßrige oder alkoholische Lösung vor dem Abzug des Lösungsmittels zugesetzt. Die Umsetzung des Epoxids mit der überschüssigen Acrylsäure wird bei ca. 110°C bis zum Erreichen einer Säurezahl < 5 mg KOH/g durchgeführt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
verwendetes Polyesterol (Teile)	PES I	PES II	PES I	PES II	PES III	PES III	PES IV
Polyesterol	1250	1250	1380	1200	1360	1400	1400
Acrylsäure	"	582	623	490	518	534	495
Cyclohexan	"	916	916	850	939	967	945
H ₂ SO ₄	"	5,5	5,5	6	5,1	5,6	5,8
MEHQ	"	1,8	1,8	2,0	1,7	1,9	1,9
①Kerobit TBK	"	0,9	0,9	1,0	0,8	0,95	0,95
Phenothiazin	"	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05
NaOH (10 %ige ethan. Lösung)	-	-	49,1		46	47,3	46,5
SZ [mg KOH/g]	44	47	38	31	38	40	34
DMEA (Teile)	10,5	10,5	-	9,7	-	-	-
PTGE	"	192	-	126	-	-	-
②Epikote 812	"	-	199	-	-	-	-
Epikote 828	"	-	-	230	-	227	246
Thiodiglykol	"	1	1	10,2	2,5	10	10,4
SZ [mg KOH/g]	2,6	2,0	4	3,5	3,2	2,6	5
η _{23°C}	47,5	27,5	24,9	41,3	24,4	26,2	4,3

MEHQ = Hydrochinonmonomethylether

DMEA = Dimethylmethanolamin

PTGE = Pentaerythritylglycidylether

Beispiel 8

712 Teile Adipinsäure, 180,5 Teile Phthalsäureanhydrid, 969 Teile Diethylenglykol, 465 Teile Cyclohexan, 6,65 Teile Schwefelsäure und 1,9 Teile hypophosphorige Säure werden zusammengegeben und aufgeheizt. Nachdem 170 Teile Wasser ausgekreist sind, werden 528 Teile Acrylsäure, 271 Teile Cyclohexan, 2,1 Teile Methylhydrochinonmonomethylester, 1,05 Teile Kerobit TBK und 0,07 Teile Phenothiazin zugesetzt. Anschließend wird weiter Wasser ausgekreist (130 Teile in 10 Stunden). Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels weist das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von 41 mg KOH/g auf. Es werden nun 12,7 Teile Dimethylethanolamin, 228 Teile PTGE und 9,1 Teile Thiodiglykol zugegeben und die Reaktion bei 105 bis 110°C fortgeführt. Nach 5 Stunden ist eine SZ von 4,5 mg KOH/g erreicht. Die Viskosität η 23°C beträgt 1,7 Pas.

15

Vergleichsbeispiel

Das Polyesterol und das entsprechende Acrylat werden auf die in Beispiel 8 beschriebene Weise hergestellt. Dann wird folgendermaßen weiterverfahren: Zur Neutralisation des Veresterungskatalysators werden 54,3 Teile einer 10 %igen ethanolischen NaOH-Lösung zugegeben, 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Anschließend werden aufgrund der Säurezahl von 40 mg KOH/g 257 Teile Epikote 828 und 25 Teile Thiodiglykol zugegeben. Man lässt bei 110°C reagieren und erhält eine Säurezahl von 3,7 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 1,12 Pas.

Prüfung der Lackeigenschaften

Die gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden nach Verdünnen auf Verarbeitungsviskosität und Zusatz eines Photoinitiators bzw. einer Photoinitiatorkombination in einer 100 μ -Schicht (= Naßfilmstärke) auf Glas aufgetragen und in einem Abstand von ca. 10 cm an einer Quecksilberdrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm vorbeigeführt. Die Bestrahlung erfolgt unter Luft. Der in Tabelle 3 für die Reaktivität angegebene Zahlenwert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester Überzug erzielt wird.

Tabelle 3: Lackprüfungen

Polyesteracrylat hergestellt nach Beispiel	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Vgl.- bei- spiel
HDA2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TGDA	65	-	65	55	65	59	50	31	17	9
BDK	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
BZ	1,65	1,95	1,65	1,55	1,65	1,59	1,5	1,31	1,17	1,09
BZ	3,3	3,8	3,3	3,1	3,1	3,18	3,0	2,62	2,34	2,18
MDEA	4,95	5,85	4,95	4,65	4,95	4,77	4,5	3,93	3,51	3,27
Auslaufzeit (DIN 4, 23°C)	100	98	78	100	85	100	95	98	100	100
Reaktivität (m/min)	65	45	65	55	65	55	40	35	40	< 5
Penetralhärte (DIN 53 157)	42	29	39	32	38	31	34	31	42	-

HDA 2 = Hexandioldiacrylat

TPGDA = Tripropylenglycoldiacrylat

BDK = Benzildimethylketal

BZ = Benzophenon

MDEA = Methylidethanolamin

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte M_n zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen der gesättigten, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Polyester oder Polyether zu mindestens 85, vorzugsweise 90 bis 95 % mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestert werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators tertiäre Amine oder wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung der restlichen Acryl- oder Methacrylsäure eine Epoxidverbindung mit drei Epoxidgruppen pro Molekül verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung der Triglycidylether des Pentaerythrins verwendet wird.

0126341

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -

C.Z. 0050/36505

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure Thiodiglykol als Katalysator verwendet wird.
- 05 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird.
- 10 9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.

15

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84104853.1

(51) Int.Cl.⁴: C 07 C 69/54

(22) Anmeldetag: 30.04.84

C 07 C 67/08, C 07 C 67/26
C 09 D 3/80

(30) Priorität: 06.05.83 DE 3316593

(72) Erfinder: Schornick, Gunnar, Dr.
Konrad-Adenauer-Strasse 8
D-6719 Neuleiningen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.11.84 Patentblatt 84/48

(72) Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr.
Am Wasserturm 1
D-6737 Boehl-Iggeleheim(DE)

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 04.02.87

(72) Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr.
Heidelberg-Ring 32 b
D-6710 Frankenthal(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Lenz, Werner, Dr.
Heinrich-Baermann-Strasse 14
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Lehnerer, Wolfgang, Dr.
Brunckstrasse 23
D-6710 Frankenthal(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, wobei man Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure säurekatalysiert verestert, das dabei entstehende Wasser azeotrop entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umsetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eignen sich insbesondere für strahlungshärtbare Überzugsmassen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0126341

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 4853

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
D, X	EP-A-0 054 105 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) * Seiten 1-10 *	1-9	C 07 C 69/54 C 07 C 67/08 C 07 C 67/26 C 09 D 3/80
X	US-A-4 330 643 (T. OGASAWARA et al.) * Spalte 8; Spalte 5, Zeilen 49-53 * & DE-A-3 106 570 (Kat. D)	1,2,4	
D, X	FR-A-2 029 567 (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) * Seiten 3-5 *	1,2,4	
Y	DE-A-2 003 579 (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) * Seiten 3-6 *	1,2,4	
Y	FR-A-2 316 253 (BAYER AG) * Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 11; Seite 4, Zeilen 24-35; Seite 6, Zeilen 16-20 *	1,4,5	C 07 C 67/00 C 07 C 69/00 C 08 G 63/00
X	GB-A-1 400 978 (CONTINENTAL CAN CO.) * Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 51-63; Seite 3, Zeilen 20,21 *	1,5,6	
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			

Recherchenort
DEN HAAG

Abschlußdatum der Recherche
24-10-1986

Prüfer
BONNEVALLE E.I.H.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- | | |
|--|--|
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer, anderen veröffentlichten derselben Kategorie | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument |
| A : technologischer Hintergrund | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| O : nichtschriftliche Offenbarung | |
| P : Zwischenliteratur | & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmender Dokument |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | |



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0126341

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 4853

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betr. 1 st Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	BE-A- 681 520 (CELANESE COATINGS CO.) * Seiten 2,4,5 *	1,5,6	
Y	DE-A-1 248 660 (BASF AG) * Seite 2; Anspruch *	5,7	
Y	DE-A-2 758 019 (BAYER AG) * Seite 6; Anspruch 1 *	5	
E	EP-A-0 127 766 (BASF AG) * Seite 5, Zeilen 4-17; Ansprüche 1,6 *	5-8	

			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherche von DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 24-10-1986		BONNEVALLE E. I. H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie. Übereinstimmendes Dokument			



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 126 341**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
01.02.89
(21) Anmeldenummer : 84104853.1
(22) Anmeldetag : 30.04.84

(51) Int. Cl.⁴ : C 07 C 69/54, C 07 C 67/08,
C 07 C 67/26, C 09 D 3/80

(54) Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung.

- (30) Priorität : 06.05.83 DE 3316593
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
28.11.84 Patentblatt 84/48
(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 01.02.89 Patentblatt 89/05
(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI NL SE
(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 054 105
EP-A- 0 127 766
BE-A- 681 520
DE-A- 1 248 680
DE-A- 2 003 579
DE-A- 2 768 019
FR-A- 2 029 567
FR-A- 2 316 253
GB-A- 1 400 978
US-A- 4 330 643
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingerückt wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(73) Patentinhaber : BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Straße 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)
(72) Erfinder : Schornick, Gunnar, Dr.
Konrad-Adenauer-Straße 8
D-6719 Neuleiningen (DE)
Erfinder : Buethe, Ingolf, Dr.
Am Wasserturm 1
D-6737 Boehr-Iggelheim (DE)
Erfinder : Jacobi, Manfred, Dr.
Heidelberger Ring 32 b
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder : Lenz, Werner, Dr.
Heinrich-Baermann-Straße 14
D-6702 Bad Duerkheim (DE)
Erfinder : Lehnerer, Wolfgang, Dr.
Brunckstrasse 23
D-6710 Frankenthal (DE)

EP 0 126 341 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbarer Überzugsmassen, z. B. in Lack-Formulierungen, welche durch UV- bzw. Elektronenstrahlen schnell gehärtet werden können.

5 Mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen oder verzweigten Polyestern sind bekannt, z. B. aus FR-A 2 029 567, DE-OS 28 38 691, DE-OS 31 06 570, EP-A 2866 und EP-A 54105. In allen diesen Fällen werden die für die Polymerisation erforderlichen Doppelbindungen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von linearen oder verzweigten Polyestern mit (Meth-)Acrylsäure eingeführt.

Die Schwierigkeit besteht in der Entfernung der nicht umgesetzten Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie in der FR-A 2 029 567, der DE-OS 28 38 691 und der DE-OS 31 06 570 vorgeschlagen werden. Einen anderen Weg beschreibt die EP-A 2866, wonach zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine Vakuumdestillation durchgeführt wird. Eine weitere Möglichkeit wird in der EP-A 54105 aufgezeigt. Nach dem Veresterungsschritt wird die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator umgesetzt. Die Tatsache, daß die zur Veresterung eingesetzte Acrylsäure im Unterschuß vorliegt (max. 90 Mol.-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) und zusätzlich nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, setzt die Verwendung von Polyesterolen mit einer höheren Anzahl an Hydroxylgruppen voraus. Diese Maßnahmen führen sowohl beim Ausgangspolyester als auch bei dem daraus hergestellten Polyesteracrylat zu höheren Produktvisositäten.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth-)acrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern aufzuziegen, das die oben geschilderten Nachteile der Verfahren des bekannten Standes der Technik nicht aufweist und insbesondere hinsichtlich benötigter Cycluszeit und Ausnutzung der Einsatzstoffe deutliche Vorteile zeigt und möglichst universell verwendbar ist.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte M_n zwischen 400 und 4 000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ umsetzt.

20 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der zuvor genannten Verfahren des bekannten Standes der Technik vermieden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch solche Polyester- und Polyetheracrylate herstellen, bei denen aufgrund ihrer Polarität ein Auswaschen der überschüssigen Acrylsäure mit Wasser oder wäßrigen Lösungen wegen irreversibler Emulsionsbildung nicht möglich ist. Da der Umsatz der Hydroxylgruppen der Polyester bzw. Polyether mit (Meth)-acrylsäure im allgemeinen größer als 85 %, vorzugsweise größer als 90 % ist, sind 25 Funktionalitäten ≤ 3 , d. h. maximal 3 OH-Gruppen pro Polyolmolekül im allgemeinen ausreichend, um mit den erfindungsgemäßen Produkten hohe Härtungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit der Überzüge zu erzielen. Der geringe Anteil an nichtumgesetzten Hydroxylgruppen führt außerdem zu niedrigviskosen Bindemitteln und verringert die Wasserempfindlichkeit der daraus hergestellten Überzüge. Damit verbunden ist auch ein geringer Monomerenbedarf, um die gewünschten 30 Verarbeitungsviskositäten einzustellen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden einzelnen Komponenten ist folgendes auszuführen:

35 Als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und die durchschnittliche Molekulargewichte M_n zwischen 250 und 4 000, vorzugsweise zwischen 450 und 2 000 aufweisen, eignen sich die üblichen.

40 Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können z. B. in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines Schleppmittels erfolgen. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (= Polyesterole) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Diole kommen vorzugsweise in Betracht Ethylenglykol, Propylen glykol-1,2 und -1,3,

Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexanidimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols.

Als Triole sind in erster Linie Trimethyloipropan und Glycerin zu nennen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterolen zählen auch Polycaprolactondiole und -triole, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt ist.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyether (= Polyetherole) kommen z. B. solche in Frage, welche nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten werden können. Bei den Ethylenglykol/Propylenglykol-Mischkondensationsprodukten kann die Umsetzung zweckmäßigerverweise so gesteuert werden, daß endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen entstehen. Desgleichen sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxyds verwendbar. Das durchschnittliche Molekulargewicht M_n der Polyetherole soll wie bei den Polyesterolen zwischen 400 und 4 000, vorzugsweise zwischen 450 und 2 000 liegen.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden mit 100 bis 150 Mol-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z. B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, sowie in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, bis zu einem Umsatz von mindestens 85 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, der Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers wie üblich, beispielsweise bei 60 bis 140 °C verestert. Das gebildete Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Als Schleppmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind aliphatische und aromatische, z. B. Alkane und Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylool-Isomeren, und sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140 °C aufweisen. Das eingesetzte Lösungsmittel wird nach der Veresterung, gegebenenfalls unter verminderter Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerverweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z. B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0 %, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5 %, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth) acrylsäure, eingesetzt.

Nach der Veresterung wird das Lösungsmittel, d. h. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter verminderter Druck, entfernt. Der Veresterungskatalysator wird in geeigneter Weise neutralisiert, z. B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxyden, bevor die Reaktionsmischung mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer Polyepoxidverbindung versetzt wird. Die Umsetzung der restlichen (Meth) acrylsäure mit der Polyepoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110 °C bis zu einer Säurezahl von < 5 mg KOH/g.

Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalyseierung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie z. B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom

Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise zwei und drei, Epoxidgruppen pro Molekül kommen z. B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich drei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z. B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrins. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind *Epikote 812 (Epoxidwert : ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert : ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert : ca. 0,61) der Firma Shell.

Durch den sehr hohen Veresterungsgrad von vorzugsweise > 95 %, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesterols bzw. Polyetherols, weisen die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eine geringe Viskosität auf. Über die nach der Entfernung des Lösungsmittels im Veresterungsgemisch verbleibende Acrylsäuremenge läßt sich aufgrund der stöchiometrischen Umsetzung mit den Polyglycidylverbindungen der Epoxidacrylatanteil variieren. Auf diese Weise und zusätzlich durch Auswahl entsprechender Polyepoxidverbindungen kann man die Eigenschaften des entstehenden Bindemittels gezielt variieren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolacrylate werden zur Verarbeitung im allgemeinen mit weiteren, aus der Strahlungshärtung bekannten, monomeren Acrylesterverbindungen versetzt. Beispieldhaft seien lediglich genannt 4-t-Butylcyclohexylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandioildiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat. Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugsmittel werden zweckmäßigerverweise entweder durch Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Strahlen vernetzt und ergeben Filme mit Eigenschaften, die den Anforderungen der Praxis voll gerecht werden.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Bei den in den Beispielen genannten Teilen und Prozenten handelt es sich, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, um Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

EP 0 126 341 B1

Herstellung der Polyesterole

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen werden die Komponenten auf 160 °C aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur stufenweise auf 210 °C gesteigert und die Veresterung unter Anlegen von Vakuum solange fortgeführt, bis eine Säurezahl < 1,5 mg KOH/g erreicht ist.

Tabelle 1

10		Polyesterole			
		PES I	PES II	PES III	PES IV
	Adipinsäure (Teile)	780	1080	876	745
	Phthalsäureanhydrid "	420	548	444	503
15	Ethylenglykol "	600	803		
	Neopentylglykol "			936	
	Hexandiol-1,6 "				1003
	Trimethylolpropan "	560	496	603	570
20	SZ [mg KOH/g]	0,6	0,7	0,9	1,3
	OHZ [mg KOH/g]	320	270	270	246

Herstellung der Polyesteracrylate

Die Komponenten werden in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zusammengegeben und auf 100 bis 110 °C aufgeheizt. Es wird solange das Reaktionswasser ausgekreist, bis die angegebene Menge erreicht ist. Anschließend wird das Schleppmittel bei verminderter Druck (etwa 50 mbar) abgezogen. Dann neutralisiert man den Veresterungskatalysator mit einem tertiären Amin, setzt die der bestimmten Säurezahl äquivalente Epoxidmenge und den Katalysator zu. Wird ein Alkalihydroxid zur Neutralisation verwendet, so wird die entsprechende wässrige oder alkoholische Lösung vor dem Abzug des Lösungsmittels zugesetzt. Die Umsetzung des Epoxids mit der überschüssigen Acrylsäure wird bei ca. 110 °C bis zum Erreichen einer Säurezahl < 5 mg KOH/g durchgeführt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.		1	2	3	4	5	6	7
verwendetes Polyesterol	(Teile)	PES I	PES II	PES I	PES II	PES II	PES III	PES IV
40	Polyesterol (Teile)	1250	1250	1380	1200	1360	1400	1400
	Acrylsäure "	582	582	623	490	518	534	495
	Cyclohexan "	916	916	1002	850	939	967	945
	H_2SO_4 "	5,5	5,5	6	5,1	5,6	5,8	5,7
45	MEHQ "	1,8	1,8	2,0	1,7	1,9	1,9	1,9
	Kerobit TBK "	0,9	0,9	1,0	0,8	0,95	0,95	0,95
	Phenothiazin "	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
50	NaOH (10 %ige ethan. Lösung)	-	-	49,1		46	47,3	46,5
	SZ [mg KOH/g]	44	47	38	31	38	40	34
	DMEA (Teile)	10,5	10,5	-	9,7	-	-	-
55	PTGE "	192	-	-	126	-	-	-
	Epi-kote 812 "	-	199	-	-	-	-	-
	Epi-kote 828 "	-	-	230	-	227	246	195
	Thiodiglykol "	1	1	10,2	2,5	10	10,4	19
60	SZ [mg KOH/g]	2,6	2,0	4	3,5	3,2	2,6	5
	$\eta_{23^\circ\text{C}}$	47,5	27,5	24,9	41,3	24,4	26,2	4,3

MEHQ = Hydrochinonmonomethylether

DMEA = Dimethylethanolamin

PTGE = Pentaerythrittriglycidylether

Beispiel 8

712 Teile Adipinsäure, 180,5 Teile Phthalsäureanhydrid, 969 Teile Diethylenglykol, 465 Teile Cyclohexan, 6,65 Teile Schwefelsäure und 1,9 Teile hypophosphorige Säure werden zusammengegeben
 5 und aufgeheizt. Nachdem 170 Teile Wasser ausgekreist sind, werden 528 Teile Acrylsäure, 271 Teile Cyclohexan, 2,1 Teile Methylhydrochinonmonomethylester, 1,05 Teile Kerobit TBK und 0,07 Teile Phenothiazin zugesetzt. Anschließend wird weiter Wasser ausgekreist (130 Teile in 10 Stunden). Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels weist das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von 41 mg KOH/g auf. Es werden nun 12,7 Teile Dimethylethanolamin, 228 Teile PTGE und 9,1 Teile Thiodiglykol
 10 zugegeben und die Reaktion bei 105 bis 110 °C fortgeführt. Nach 5 Stunden ist eine SZ von 4,5 mg KOH/g erreicht. Die Viskosität η 23 °C beträgt 1,7 Pas.

Vergleichsbeispiel

15 Das Polyesterol und das entsprechende Acrylat werden auf die in Beispiel 8 beschriebene Weise hergestellt. Dann wird folgendermaßen weiterverfahren: Zur Neutralisation des Veresterungskatalysators werden 54,3 Teile einer 10 %igen ethanolischen NaOH-Lösung zugegeben, 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Anschließend werden aufgrund der Säurezahl von 40 mg KOH/g 257 Teile Epikote 828 und 25 Teile Thiodiglykol zugegeben. Man läßt bei 110 °C reagieren und erhält eine
 20 Säurezahl von 3,7 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 1,12 Pas.

Prüfung der Lackeigenschaften

Die gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden nach Verdünnen auf Verarbeitungsviskosität und Zusatz eines Photoinitiators bzw. einer Photoinitiatorkombination in einer 100 μ -Schicht (= Naßfilmstärke) auf Glas aufgetragen und in einem Abstand von ca. 10 cm an einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm vorbelichtet. Die Bestrahlung erfolgt unter Luft. Der in Tabelle 3 für die Reaktivität angegebene Zahlenwert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester Überzug erzielt wird.

30

Tabelle 3 : Lackprüfungen

Polyesteracrylat hergestellt nach Beispiel	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Vgl.- bei- spiel
HDA2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TPGDA	65	—	65	55	65	59	50	31	17	9
BDK	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—
RZ	1,65	1,95	1,65	1,55	1,65	1,59	1,5	1,31	1,17	1,09
MDEA	3,3	3,8	3,3	3,1	3,3	3,18	3,0	2,62	2,34	2,18
Reaktivität (m/min)	4,95	5,85	4,95	4,65	4,95	4,77	4,5	3,93	3,51	3,27
45 Auslaufzeit (DIN 4, 23 °C)	100	98	78	100	85	100	95	98	100	100
Reaktivität (m/min)	65	45	65	55	65	55	40	35	40	< 5
50 Bandehärte (DLI 53 157)	42	29	39	32	38	31	34	31	42	—

HDA 2 = Hexandioldiacrylat

55 TPGDA = Tripropylenglycoldiacrylat

BDK = Benzildimethylketal

RZ = Benzophenon

MDEA = Methylmethylethanolamin

60

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die
 65

- mindestens 2 freie Hydroxygruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte M_n zwischen 400 und 4 000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen der gesättigten, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Polyester oder Polyether zu mindestens 85, vorzugsweise 90 bis 95 % mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestert werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators tertiäre Amine oder wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung der restlichen Acryl- oder Methacrylsäure eine Epoxidverbindung mit drei Epoxidgruppen pro Molekül verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung der Triglycidylether des Pentaerythrins verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure Thiodiglykol als Katalysator verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktes erhalten wird.
9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.

35 **Claims**

1. A process for preparing an ester of acrylic or methacrylic acid with a hydroxyl-containing organic compound, which comprises esterifying a saturated polyester which contains no fewer than 2 free hydroxyl groups per molecule and may contain ether groups or a saturated polyether which contains no fewer than 2 free hydroxyl groups per molecule, this polyester or polyether having an average molecular weight M_n of from 400 to 4,000, with from 100 to 150 mol%, based on the OH groups of the polyester or polyether, of acrylic acid or methacrylic acid in the presence of an acidic esterification catalyst and one or more hydrocarbons forming an azeotropic mixture with water and a small amount of a polymerization inhibitor at elevated temperature with azeotropic removal of the resulting water, after the esterification removing the hydrocarbon by distillation and after neutralization of the esterification catalyst reacting the remaining acrylic or methacrylic acid with an amount, equivalent to the acid number, of an epoxy compound having no fewer than two epoxy groups per molecule until an acid number $\leq 5 \text{ mg of KOH/g}$ is obtained.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the saturated polyester, with or without ether groups, or polyether used have an OH functionality of from 2 to 3.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the hydroxyl groups on the saturated polyester, with or without ether groups, or polyether are esterified with acrylic or methacrylic acid to extent of not less than 85 %, preferably from 90 to 95 %.
4. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the esterification catalyst is neutralized with a tertiary amine or an aqueous solution of an alkali metal hydroxide or alkaline earth metal hydroxide.
5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein an epoxy compound having three epoxy groups per molecule is used for converting the remaining acrylic or methacrylic acid.
6. A process as claimed in claim 5, wherein the epoxy compound used is the triglycidyl ether of pentaerythritol.
7. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the conversion of the remaining acrylic acid or methacrylic acid is carried out in the presence of thiodiglycol as a catalyst.
8. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the conversion product of the remaining acrylic acid or methacrylic acid with the epoxy compound is obtained in an amount of from 5 to 25 % by weight of the total amount of the esterification product mixture.

9. A method of using the products prepared in a process as claimed in any of the preceding claims in radiation-curable coating compositions.

5 Revendications

1. Procédé de préparation d'esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et de composés organiques à groupes hydroxyle, caractérisé en ce que l'on estérifie des polyesters saturés, contenant au moins deux groupes hydroxyle libres par molécule et éventuellement des groupes éther, ou des polyéthers contenant au moins deux groupes hydroxyle libres par molécule, ces polyesters ou polyéthers possédant des poids moléculaires moyens M_n compris entre 400 et 4 000, avec 100 à 150 % molaires, par rapport aux groupes hydroxyle du polyester ou du polyéther, d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, en présence d'un catalyseur d'estérification acide, d'au moins un hydrocarbure formant avec l'eau un mélange azéotrope et d'une quantité réduite d'un inhibiteur de la polymérisation, avec élimination par voie azéotropique de l'eau formée à température accrue, l'estérification étant suivie de l'élimination par distillation de l'hydrocarbure et de la neutralisation du catalyseur d'estérification, puis de la réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique résiduel avec une proportion équivalente à l'indice d'acide d'un composé époxy avec au moins deux groupes époxy par molécule jusqu'à un indice d'acide inférieur ou égal à 5 mg de KOH par g.
- 20 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on emploie comme polyéthers ou polyesters saturés, contenant éventuellement des groupes éther, ceux possédant une fonctionnalité hydroxyle comprise entre 2 et 3.
- 25 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les groupes hydroxyle des polyéthers ou des polyesters saturés, contenant éventuellement des groupes éther, sont estérifiés à raison d'au moins 85 % et de préférence de 90 à 95 % par l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.
4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la neutralisation du catalyseur d'estérification est réalisée à l'aide d'amines tertiaires ou de solutions aqueuses d'hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux.
- 30 5. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'acide acrylique ou méthacrylique résiduel avec un composé époxy contenant trois groupes époxy dans sa molécule.
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le composé époxy est l'éther triglycidyllique du pentaérythritol.
- 35 7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur pour la réaction de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique résiduel est le thiodiglycol.
8. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le produit de la réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique résiduel et du composé époxy constitue entre 5 et 25 % en poids du poids total du mélange des produits réactionnels de l'estérification.
- 40 9. Utilisation des produits obtenus par un procédé suivant l'une des revendications précédentes dans des matières d'enduction durcissables par un rayonnement.

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)